

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0659- 04

非化学计量比贮氢合金

Ml(Ni_{0.71}Co_{0.15}Al_{0.06}Mn_{0.08})_x 的电化学性能^①

李全安¹, 桑 革², 李建文², 陈云贵², 涂铭旌²

(1. 洛阳工学院 材料工程系, 洛阳 471039; 2. 四川大学 金属材料系, 成都 610065)

[摘 要] 研究了化学配比 x 对贮氢合金 $\text{Ml}(\text{Ni}_{0.71}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.08})_x$ ($4.6 \leq x \leq 5.2$) 的结构、组织、电化学性能和 p - c - T 特性的影响。结果表明, 随着 x 增大非化学计量比合金点阵常数 a 值减小, c 值增大, 单胞体积减小, 当 $x = 5.2$ 时 c/a 达到最大值。 $x = 5.0$ 的化学计量比合金具有最小的点阵常数和单胞体积。放电容量、充放电循环稳定性和 p - c - T 曲线平台压均随着 x 增大而提高, 当 $x = 5.2$ 时达到最大放电容量和最佳循环稳定性。

[关键词] 贮氢合金; 金属氢化物电极; 稀土合金; 电化学性能

[中图分类号] TG139.7; TM241; TM912

[文献标识码] A

Buschow 等^[1]发现化学计量比对贮氢合金吸放氢性能影响很大, Tadokoro 等^[2]进一步研究了化学配比对 $\text{Mm}(\text{NiCoAlMn})_x$ ($4.5 \leq x \leq 4.8$) 电化学性能的影响, 结果表明非化学计量比合金放电容量提高, 且加少量 B 的非化学计量比合金充放电循环稳定性极大改善。Notten 等^[3]通过富 Ni 侧化学配比偏离使高倍率放电性能大大改善。Notten 等^[4, 5]还进一步研究了化学配比对 $\text{LaNi}_{x-1}\text{Cu}$ ($5 \leq x \leq 6$) 组织、结构、 p - c - T 特性和电化学性能的影响, 发现单相非化学计量比合金随着化学配比增大, 初始放电容量降低, 循环稳定性提高; 并提出了单相非化学计量比合金单胞内原子分布(替代)模型和合金电极失效模型。非化学计量比稀土-镍系(AB_5 型)贮氢合金, 一般由双相或多相组成, 具有特定组成的第二相均匀分布于合金主体相中^[6, 7], 并表现出良好的电催化性能、低温放电性能和循环稳定性^[2, 6~11]。本文研究化学配比对 $\text{Ml}(\text{Ni}_{0.71}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.08})_x$ ($4.6 \leq x \leq 5.2$) 贮氢合金结构、热力学性能、 p - c - T 特性和电化学性能的影响。

1 实验方法

$\text{Ml}(\text{Ni}_{0.71}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.06}\text{Mn}_{0.08})_x$ ($4.6 \leq x \leq 5.2$) 合金成分设计如表 1 所示, 富镧混合稀土 M1 采用新开发的专利成分。合金在真空感应炉中熔炼, 铜

模浇铸。合金铸锭击碎后用球磨机制粉、过筛, $< 74 \mu\text{m}$ 粉用于电化学性能测试, $< 38 \mu\text{m}$ 目粉用于 X 射线衍射分析。电化学性能测试采用开口式 H 型玻璃三电极系统。贮氢合金粉末与 Cu 粉按 1:2 质量比混合均匀, 然后冷压成 $d 10 \text{ mm}$ 薄片作为研究电极; 辅助电极为烧结式氢氧化镍电极; 参比电极为氧化汞(Hg/HgO , 6 mol/L KOH) 电极。电解液为 6 mol/L KOH 溶液。三电极系统置于恒温水浴中。充放电电流为 0.2 C , 0.4 C 和 1 C , 放电截止电压为 -0.6 V (vs Hg/HgO , 6 mol/L KOH)。测试温度为 20°C 和 40°C 。

表 1 合金点阵参数

Table 1 Lattice parameters of alloys

x	Lattice constant		c/a	Cell volume / $\text{\AA}^3$
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$		
4.6	5.067 0	4.055 6	0.800 4	90.175
4.8	5.065 6	4.058 4	0.801 2	90.189
5.0	5.043 6	4.031 8	0.799 4	88.820
5.2	5.043 6	4.061 3	0.805 2	89.468

合金组织观察及元素分布分析在 Hitachi X-650 扫描电镜和 EDAX9100 能谱仪上进行。合金相结构分析在日本理学电机 D/max-rA X 射线衍射仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射。

p - c - T 曲线采用电化学方法测试, 测试温度为 20°C 和 40°C , 并利用其平台压计算合金的吸氢反

① [基金项目] 四川省重点科研成果与转化项目基金资助(川计 1997- 1191)

[收稿日期] 1999- 11- 15; [修订日期] 2000- 01- 25

[作者简介] 李全安(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

应熵和焓。

2 实验结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

铸态合金 X 射线衍射分析表明, 所设计的各种合金都形成单相 CaCu_5 型结构, 只是谱线位置稍有不同。表 1 中列出了这几种合金的点阵参数。从表 1 可见, 化学配比 $x = 5.0$ 的化学计量比合金具有最小的点阵常数和单胞体积, 而非化学计量比合金都具有较大的点阵常数和单胞体积, 且随着化学配比 x 增大, 点阵常数 a 值减小, c 值增大。这是因为非化学计量比合金单胞中插入多余的原子, 引起单胞体积增大。同时由于 B 侧金属原子半径均小于 A 侧稀土原子半径, 所以在化学配比偏离量相同($x = 5.2$ 和 $x = 4.8$) 时, B 侧过量($x = 5.2$) 的合金比 A 侧过量($x = 4.8$) 的合金单胞体积小。从表 1 还可以看出化学配比 $x = 5.2$ 的合金具有最大的 c/a 值, 这主要因为 B 侧过量后, 位于单胞顶点的尺寸较大的稀土原子被沿 c 轴方向呈哑铃状的 Ni 原子对所代替, 引起 a 值减小, c 值增大^[4]。 c/a 值增大有利于提高合金充放电循环稳定性^[12]。

2.2 微观分析

在扫描电镜下对合金组织进行观察, 并利用能谱和波谱对合金的元素进行分析。波谱面分析表明, 几种合金均发生了不同程度的枝晶偏析: 在化学计量比($x = 5.0$) 合金中只有 Mn 发生明显枝晶偏析, La 和 Co 没有发生明显枝晶偏析, 成分均匀性较好; 在非化学计量比合金中, B 侧过量($x = 5.2$) 的合金中 B 侧元素却没有发生明显的枝晶偏析, 而 A 侧过量($x = 4.8$ 和 $x = 4.6$) 的合金中稀土元素发生了明显枝晶偏析。A 侧过量的合金中稀土元素发生明显枝晶偏析的原因是稀土原子半径大, 与 B 侧过量合金相比, 在同样过量的化学配比下, 比 B 侧元素更易发生偏析。除此之外, B 侧过量后 B 侧元素没有发生严重偏析的另一个原因是, B 侧的两个 Ni 原子代替一个 A 侧原子^[4, 5], 也使 B 侧实际富余量减少, 使 A 侧元素实际富余量增加。SEM 分析还表明, 几种合金均产生少量第二相, 分布在晶界或晶内。第二相 EPXA 分析结果列在表 2 中, 可见尽管几种合金的化学配比不同, 但第二相中 B 侧元素相对变化不大, Ni 和 Co 偏析均较小, Mn 或 Al 偏析较大。对于 A 侧的主要元素 La, 除了化学计量比($x = 5.0$) 合金外, 均发生了明显偏析, 且 B 侧过量($x = 5.2$) 进一步促进了 La 在第二

相中的偏析, 这仍与 B 侧过量后元素的替代关系有关。

表 2 合金的晶界或晶内第二相中元素含量与其设计含量的比例

Table 2 Ratio of element content in second phase to that designed (%)

x	La	Ni	Co	Mn	Al
4.6	147	88	86	95	215
4.8	140	90	93	145	81
5.0	107	96	95	95	145
5.2	177	73	66	140	80

2.3 电化学性能

2.3.1 电化学容量和循环稳定性

图 1 所示为研究合金在 0.4 C 充放电时放电容量与充放电循环次数的关系图。从图 1 可以看出, 随着化学配比 x 增大放电容量增加、电化学循环稳定性提高, 且在化学配比 x 偏离 0.2 范围内可使初始放电容量增加。当 $x = 5.2$ 时, 最大放电容量达 329.9 mAh/g, 循环 427 次时放电容量仍有 190 mAh/g, 其良好的电化学循环稳定性归因于该非化学计量比合金具有最大的 c/a 值^[12]。从图 1 还可以看出, $x = 5.0$ 的合金也具有良好电化学循环稳定性, 这是因为该合金具有较好的组织均匀性。

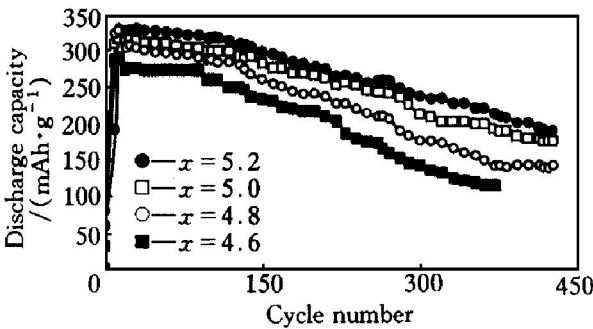


图 1 20 °C 合金 0.4 C 充放电的放电容量与充放电循环次数的关系

Fig. 1 Discharge capacitie vs cycle number for alloy electrodes at 20 °C

(Charge: 0.4 C for 3.5 h; Discharge: 0.4 C to a cut-off potential - 0.6V vs Hg/HgO)

2.3.2 高倍率放电性能

20 °C 不同倍率充放电条件下合金的放电容量如表 3 所示, 各种倍率充放电条件下的放电容量与 20 °C, 0.2 C 放电容量的比值如图 2 所示。

从表 3 和图 2 可以看出, 20 °C 时的放电容量随着放电倍率的增大而有不同程度下降, 但所设计的各种合金 0.4 C 的放电容量与其 0.2 C 的放电容量

表 3 不同充放电条件下合金的放电容量

Table 3 Discharge capacity under different charge-discharge conditions

x	20 °C, 0.2 C capacity /(mAh·g ⁻¹)	20 °C, 0.4 C capacity /(mAh·g ⁻¹)	20 °C, 1 C capacity /(mAh·g ⁻¹)	40 °C, 0.2 C capacity /(mAh·g ⁻¹)
4.6	310.0	289.5	215.8	308.1
4.8	336.6	326.4	243.6	334.2
5.0	333.8	316.3	259.4	329.7
5.2	338.8	329.9	234.8	338.8

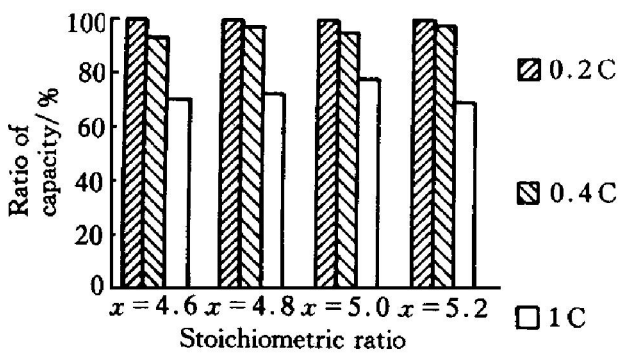


图 2 20 °C 合金不同倍率放电性能比较

Fig. 2 Comparison of discharge properties for different charge-discharge current densities at 20 °C

的比率基本相同, 均保持在 93% 以上。1 C 放电时, 放电性能随着 x 增大先略有提高, 然后当 $x > 5.0$ 时略有下降; 当 $x = 5.0$ 时 1 C 的放电性能最佳, 略优于非化学计量比合金 1 C 的放电性能。

2.3.3 不同温度的放电容量

20 °C 和 40 °C 温度下 0.2 C 充放的放电容量也列在表 3 中。从表 3 可以看出, 与 20 °C 相比, 40 °C 时所有合金的放电容量几乎都没有下降, 其比值在 98% 以上。其中非化学计量比合金都保持在 99% 以上。这说明在 20~ 40 °C 的范围内所有合金放电容量对温度不敏感, 尤其是非化学计量比合金。

温度变化对放电容量的影响是两方面的, 温度升高一般会提高放电容量, 但温度过高则会使放电容量降低。这是因为, 一方面, 充放电过程实际上是合金吸放氢过程, 放氢反应为吸热反应, 而温度升高有利于吸热反应进行, 所以较高的温度有利于放电(放氢)反应进行; 另一方面, 平衡氢压随温度升高而增大, 氢化物内部的氢较易脱附被氧化成水, 对放电有利; 但是, 当温度太高时, 氢在合金内部扩散速度迅速提高, 由于受到合金表面催化和反应速度的限制, 从合金内部扩散到表面的氢原子将有一部分来不及氧化就脱附成 H_2 析出, 造成合金在较高温度下放电容量下降。根据本研究的结果, 非化学计量比合金在 40 °C 放电容量几乎没有下降, 说明非化学计量比合金具有较高的表面电催化

作用, 这与合金中存在少量第二相有关。

2.4 p - c - T 曲线

合金的 p - c - T 曲线如图 3 所示, 其平台中点压如表 4 所示。从图 3 和表 4 可见, 随着化学配比 x 增加, 合金平台压随之增加, 与 $LaNi_x$ ($4.9 \leq x \leq 5.4$)^[1] 和 $Mn(B_5)_x$ ($0.88 \leq x \leq 1.12$)^[8] 结果一致。这是因为 B 侧元素都是难形成氢化物的元素, 其形成氢化物反应的平衡氢压高, 所以当 x 增大, B 侧相对含量增加时, 合金形成氢化物的平衡氢压增大。 $x = 5.2$, $x = 5.0$ 和 $x = 4.8$ 的合金平台长度(放氢量)基本相同, $x = 4.6$ 的合金可能由于形成一些能形成稳定氢化物的相使放氢(放电)平台缩短, 从而降低放电容量。合金的内应力是造成 p - c - T 曲线平台倾斜的主要原因, 从图 3 还可以看出随着化学配比 x 增加, 平台的倾斜程度减小, 说明贫 M1 的合金内应力小, 而应力降低有利于减少粉化, 提高合金充放电循环稳定性。这也是 $x = 5.2$ 的合金具有最好的充放电循环稳定性的原因之一。

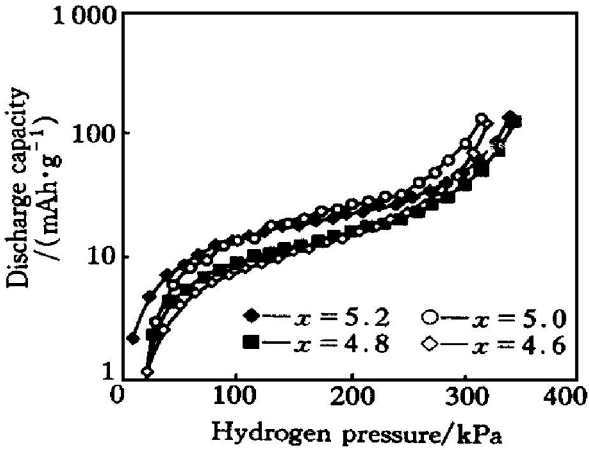


图 3 合金 20 °C 的 p - c - T 曲线

Fig. 3 p - c - T curves of alloys at 20 °C

表 4 合金的 p - c - T 中点压及合金形成氢化物的 ΔH 和 ΔS

Table 4 Plateau pressure of p - c - T curve, ΔH and ΔS

x	Equilibrium pressure/ 10^4 Pa		$-\Delta H$ /(kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta S$ /(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
	20 °C	40 °C		
4.6	1.278	2.246	92.026	0.241
4.8	1.490	2.564	88.656	0.236
5.0	1.711	2.745	77.300	0.201
5.2	2.031	3.129	70.552	0.184

根据 Van't Hoff 公式, 利用 20 °C 和 40 °C 平台压可以计算出合金形成氢化物的热焓 ΔH 和熵变 ΔS , 结果也列在表 4 中。从表 4 可以看出, 随化学配比 x 增加, $-\Delta H$ 和 $-\Delta S$ 减小。这是因为 A 侧为强氢化物元素, 形成氢化物的 $-\Delta H$ 大, 而 B 侧为难形成氢化物元素, 形成氢化物的 $-\Delta H$ 小, 所

以随着 B 侧相对含量(x) 增加合金氢化反应的 $-\Delta H$ 减小。这说明贫 Ml 合金的氢化物稳定性较低, 氢原子与金属原子作用弱, 有利于放电反应进行。

[REFERENCES]

- [1] Buschow K H J and van Mal H H. Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system [J]. J Less Common Met, 1972, 29: 203– 210.
- [2] Tadokoro M, Nogami M, Chikano Y, et al. Development of hydrogen-absorbing alloys for nickel-metal hydride secondary batteries [J]. J Alloys Comp, 1993, 129: 179– 181.
- [3] Notten P H L and Hokkeling P. A new class of highly electrocatalytic materials [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138: 1877– 1878.
- [4] Notten P H L, Einerhand R E F and Daams J L C. On the nature of the electrochemical cycling stability of non-stoichiometric $LaNi_5$ -based hydride-forming compounds, Part I—Crystallography and electrochemistry [J]. J Alloys Comp, 1994, 210: 221– 232.
- [5] Notten P H L, Daams J L C and Einerhand R E F. On the nature of the electrochemical cycling stability of non-stoichiometric $LaNi_5$ -based hydride-forming compounds, Part II—In situ X-ray diffractometry [J]. J Alloys Comp, 1994, 210: 233– 241.
- [6] Hu W K. Effect of microstructure, composition and non-stoichiometry on electrochemical properties of low-Co rare earth nickel hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 1998, 279: 295– 300.
- [7] CHEN Wei-xiang(陈卫祥), TANG Zhi-yuan(唐致远), GUO He-tong(郭鹤桐), et al. Study on non-stoichiometric Mn-Ni system hydrogen storage alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1998, 34: 184– 188.
- [8] Fukumoto Y, Miyamoto M, Inoue H, et al. Effect of alloy composition on enthalpy and entropy changes of hydride formation for stoichiometric and non-stoichiometric hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 1996, 240: 76– 78.
- [9] CHEN Qi-yuan(陈启元), WANG Zhi-xing(王志兴), LI Xin-hai(李新海), et al. Study on nickel microencapsulation of hydrogen storage alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 477– 481.
- [10] LEI Yong-quan(雷永泉), SUN Da-lin(孙大林), WU Jing(吴京), et al. Electrochemical properties and structure analysis of non-stoichiometric hydrogen storage alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程). 1997, 26(3): 14– 19.
- [11] Nigashiyama N, Matsuura H, Nakkamura H, et al. Influence of preparation methods of non-stoichiometric hydrogen-absorbing alloys on the performance of nickel-metal hydride secondary batteries [J]. J Alloys Comp, 1997, 253– 254: 648– 651.
- [12] Nakamura Y, Sato K, Fujitani S, et al. Lattice expanding behavior and degradation of $LaNi_5$ -based alloys [J]. J Alloys Comp, 1998, 267: 205– 210.

Electrochemical properties of non-stoichiometric hydrogen storage alloy $Ml(Ni_{0.71}Co_{0.15}Al_{0.06}Mn_{0.08})_x$

LI Quan-an¹, SANG Ge², LI Jian-wen², CHEN Yun-gui², TU Ming-jing²

(1. Department of Material Engineering,

Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471039, P. R. China;

2. Department of Metal Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

[Abstract] Effect of stoichiometry on phase structures, electrochemical properties and p - c - T characteristics of $Ml(Ni_{0.71}Co_{0.15}Al_{0.06}Mn_{0.08})_x$ (Ml = lanthanum-rich michmetal, $4.6 \leq x \leq 5.2$) alloys have been investigated. The lattice constants a , c , and cell volumes of non-stoichiometric alloys are bigger than those of the stoichiometric alloy. The value of a decreases, the values of c and cell volume increase with increasing value of x except for those of the stoichiometric alloy. The plateau pressure of p - c - T curve, discharge capacities and cycling stability all increase with increasing value of x . The alloy with $x = 5.2$ has the highest discharge capacity and the best cycling stability among the studied alloys.

[Key words] hydrogen storage alloy; metal hydride electrode; rare earth alloy; electrochemical property

(编辑 彭超群)